

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 642 079**

②1 N° d'enregistrement national : **89 13556**

⑤1 Int Cl<sup>3</sup> : C 08 G 69/00, 81/00; B 01 F 5/18 // C 09 D  
5/03; (C 09 D 5/03, 177:00).

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17 octobre 1989.

③0 Priorité : JP. 20 janvier 1989, n° 11 460/89 et 22 mars  
1989, n° 69 500/89.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 30 du 27 juillet 1990.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : DAICEL-HULS LTD. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Hajime Suzuki.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Lavoix.

⑤4 Procédé pour la préparation d'une poudre de polymère.

⑤7 On décrit un procédé pour la préparation d'une poudre de  
polymère, comprenant les étapes de :

mélange séparé de deux ou plus de deux oligomères et/ou  
monomères qui sont réactifs l'un avec l'autre, atomisation d'un  
mélange des oligomères et/ou monomères, tout en les mélan-  
geant constamment l'un avec l'autre, le mélange étant solide à  
la température ambiante et présentant une viscosité à l'état  
fondu de 1 Pa.s ou moins, à 300 °C,

puis refroidissement du mélange atomisé, pour l'obtention  
d'une poudre constituée de celui-ci, et  
polymérisation en phase solide de ce mélange, pour obtenir  
la poudre de polymère.

Cette poudre de polymère peut être utilisée pour le  
poudrage.

FR 2 642 079 - A1

La présente invention concerne un procédé pour la préparation d'une poudre de polymère. En particulier, la présente invention concerne un procédé pour la préparation d'une  
5 poudre comprenant des particules pratiquement sphériques d'un composé polymère polymérisable en phase solide, tel qu'un polyamide.

Des poudres de polymères à particules sphériques, en particulier des poudres de polyamide à particules sphériques,  
10 sont largement utilisées en tant que revêtements déposés par poudrage, matériaux pour cosmétiques ou pour lubrifiants. Par exemple, lorsqu'on utilise de telles poudres pour le poudrage, des particules de poudre ayant une forme encore plus sphérique ont une plus grande fluidité et donnent un revêtement plus lisse. En outre, on peut les utiliser en tant que  
15 matériaux pour cosmétiques ou pour lubrifiants, car les particules sphériques peuvent aisément glisser les unes contre les autres. Toutefois, étant donné que la poudre à particules sphériques ne peut pas être fournie à un faible coût, on ne  
20 l'utilise que pour préparer des produits de valeur, tels que des cosmétiques, et pour d'autres applications on utilise habituellement une poudre à particules ayant une forme irrégulière de pomme de terre ou de pierre concassée.

Les poudres de polymère sont le plus souvent formées  
25 par pulvérisation mécanique à une température égale ou inférieure.

rieure à la température ambiante. Cependant, les poudres ainsi formées sont constituées de particules en forme de pierres concassées. Un procédé particulier comprend celui dans lequel un composé polymère est dissous dans un solvant et  
5 ensuite reprécipité (voir JP-A-223 059/1986). Etant donné que ce procédé requiert toutefois une grande quantité de solvant, il faut une vaste installation, ce qui est défavorable du point de vue du coût de production.

Un autre procédé est celui dans lequel on disperse un  
10 lactame dans de la paraffine liquide et on le soumet à une polymérisation anionique (voir JP-B-29 832/1970). Cependant, ce procédé a pour inconvénients de nécessiter un coût élevé pour l'isolement de la poudre d'avec la paraffine liquide et pour la séparation du catalyseur résiduel, et de ne pas per-  
15 mettre l'obtention d'un polyamide ayant d'excellentes propriétés. Bien que soit actuellement à l'étude un procédé dans lequel on dissout un lactame dans un solvant et on effectue la polymérisation anionique tout en précipitant le polyamide formé, ce procédé a pour inconvénient d'utiliser une grande  
20 quantité de solvant et par conséquent de nécessiter une vaste installation.

On a en outre proposé divers procédés dans lesquels un polymère fondu est atomisé à l'état fondu. Toutefois, ces procédés donnent habituellement naissance à une matière fila-  
25 menteuse, et la poudre à particules sphériques recherchée est difficile à obtenir.

Un but de la présente invention est de préparer une poudre de polymère comprenant des particules pratiquement sphériques, par un procédé aisé et sûr, à un faible coût. En  
30 particulier, le but de la présente invention est de fournir une poudre de polymère comprenant des particules pratiquement sphériques et ayant d'excellentes propriétés.

Dans la présente invention, on prépare une poudre de polymère par fusion séparée de deux ou plus de deux oligo-  
35 mères et/ou monomères qui sont réactifs l'un avec l'autre,

atomisation d'un mélange des oligomères et/ou monomères tout en les mélangeant constamment l'un avec l'autre, le mélange étant solide à la température ambiante et ayant une viscosité à l'état fondu de 1 Pa.s ou moins à 300°C, puis refroidissement du mélange atomisé, pour obtenir une poudre de celui-ci, et polymérisation en phase solide de cette poudre pour obtenir la poudre de polymère. Cette poudre est utilisable pour le poudrage (ou revêtement d'articles à l'aide d'une poudre).

On préfère que le mélange ait une viscosité à l'état fondu de 0,5 Pa.s ou moins.

Au lieu de l'étape d'atomisation, on peut former des gouttes du mélange liquide à l'aide d'un disque tournant à grande vitesse, tout en mélangeant les oligomères et/ou monomères l'un avec l'autre. L'oligomère et le monomère peuvent être sous forme d'un polyamide.

Le mélange peut être avantageusement une composition de résine polyamide comprenant un premier polyamide comportant un acide carboxylique constituant 70 % ou plus de ses groupes terminaux, et un second polyamide comportant une amine constituant 70 % ou plus de ses groupes terminaux.

L'invention fournit en outre une poudre de polymère telle qu'obtenue par le procédé défini plus haut. De plus, l'invention fournit un procédé pour le poudrage d'un article par utilisation de la poudre de polymère.

Les composés polymères qui peuvent être préparés par la présente invention sont ceux provenant d'oligomères ou de monomères qui ne peuvent pratiquement pas être polymérisés par eux mêmes et qui peuvent subir une polymérisation en phase solide lorsque deux d'entre eux ou plus sont mélangés. Les composés polymères comprennent des résines polyamide, époxy et polyuréthane, parmi lesquelles la résine polyamide est la plus souhaitable.

La présente invention peut être mise en œuvre de la façon la plus souhaitable lorsqu'on utilise un oligomère polyamide comportant un groupe amino à chacune de ses extré-

mités et un oligomère polyamide comportant un groupe carboxy à chacune de ses extrémités.

Les résines polyamide comprennent le Nylon 6, le Nylon 66, le Nylon 610, le Nylon 612, le Nylon 11, le Nylon 12, des copolymères de ceux-ci et des Nylons aromatiques et alicycliques.

Dans la présente invention, on peut ajouter aux oligomères ou monomères des additifs tels que des pigments, des stabilisants et un catalyseur de polymérisation.

Selon le procédé de la présente invention, on peut aisément obtenir la poudre de polymère comprenant des particules pratiquement sphériques. En conséquence, on peut fournir à un faible coût la poudre de polymère ayant d'excellentes propriétés. La poudre est utilisée de préférence en tant que matériau pour revêtements déposés par poudrage, cosmétiques et lubrifiants, et à diverses autres fins.

L'invention comprend deux modes de réalisation. Le premier mode de réalisation est décrit ci-dessous.

La présente invention fournit un procédé pour la préparation d'une poudre de polymère, caractérisé par la fusion séparée de deux oligomères ou monomères, ou plus, qui sont réactifs l'un avec l'autre et dont le mélange est solide à la température ambiante et présente une viscosité à l'état fondu de 0,5 Pa.s ou moins à 300°C, mélangeage constant et atomisation de ce mélange, refroidissement du mélange atomisé, pour l'obtention d'une poudre, et exposition de la poudre à une polymérisation en phase solide.

Tel qu'on l'utilise ici, le terme "oligomère" désigne un composé polymère ayant une faible masse moléculaire d'environ 100 à 10 000 et étant dépourvu de propriétés de matières plastiques.

Les composés polymères ayant des masses moléculaires élevées et d'excellentes propriétés ont une viscosité tellement élevée à l'état fondu que seule une matière filamenteuse est formée lorsqu'ils sont atomisés. Pour l'obtention d'une

poudre à particules pratiquement sphériques, la viscosité du composé à l'état fondu doit être de 0,5 Pa.s ou moins, de préférence de 0,2 Pa.s ou moins, et encore mieux de 0,1 Pa.s ou moins, dans l'étape d'atomisation. D'autre part, du point de vue de la stabilité thermique des oligomères ou monomères, il n'est pas souhaitable de les atomiser à une température de 300°C ou plus. Etant donné que le mélange atomisé d'oligo-  
mères ou monomères engendre des particules sphériques sous l'effet de la tension superficielle, il faut le maintenir pendant un moment à l'air, à l'état fondu. En conséquence, aux fins de la présente invention, il convient, à l'aide d'un gaz inerte chauffé, d'empêcher une solidification rapide.

Lorsque les deux ou plus de deux oligomères ou monomères qui sont réactifs l'un avec l'autre sont préalablement mélangés l'un avec l'autre, ils réagissent l'un avec l'autre pour former un polymère au cours du préchauffage effectué pour la formation d'une masse fondue, ou au cours du transport de celle-ci vers une buse d'atomisation. Il en résulte que la viscosité s'accroît pour donner une matière filamenteuse lors de l'atomisation et il se forme en outre un gel dans la partie où celle-ci séjourne, ce qui rend impossible l'atomisation. Un phénomène semblable se produit lorsqu'on utilise des polymères ou monomères qui réagissent par eux-mêmes pour former des polymères, tels qu'un oligomère poly-  
amide comportant un groupe amino à l'une de ses extrémités et un groupe carboxy à l'autre extrémité, car l'accroissement de viscosité ne peut pas être maîtrisé.

Dans la présente invention, on résout les problèmes décrits plus haut en faisant préalablement fondre séparément deux ou plus de deux oligomères ou monomères qui ne réagissent pas par eux-mêmes mais qui sont réactifs l'un avec l'autre, et en mélangeant constamment les masses fondues l'une avec l'autre. Dans la présente invention, le temps de mélangeage est de préférence inférieur à 1 seconde, encore mieux inférieur à 0,5 seconde. Par exemple, on fait passer à

grande vitesse dans un mélangeur statique mince deux ou plus de deux oligomères ou monomères, ayant chacun une faible viscosité.

5 Le mélange d'oligomères ou monomères ainsi formé est immédiatement atomisé. Dans cette étape, on peut appliquer une charge électrostatique afin de réduire la taille des particules pulvérisées ou d'obtenir une distribution homogène de la taille des particules. Une fois formées, les gouttelettes atomisées pratiquement sphériques sont refroidies par insufflation d'un gaz inerte froid ou avec de l'eau et sont ainsi  
10 solidifiées pour donner une poudre à particules pratiquement sphériques.

Le second mode de réalisation est décrit ci-après.

La présente invention fournit un procédé pour la préparation d'une poudre de polymère, caractérisé par la fusion  
15 séparée de deux oligomères ou monomères, ou plus, qui sont réactifs l'un avec l'autre et dont le mélange est solide à la température ambiante et présente une viscosité à l'état fondu de 1 Pa.s ou moins à 300°C, mélangeage constant et formation  
20 de gouttelettes de masse fondue, à l'aide d'un disque tournant à grande vitesse, refroidissement de celles-ci pour l'obtention d'une poudre, et exposition de la poudre à une polymérisation en phase solide.

Tel qu'on l'utilise ici, le terme "oligomère" désigne  
25 un composé polymère ayant une faible masse moléculaire d'environ 100 à 10 000 et étant dépourvu de propriétés de matières plastiques.

Les composés polymères ayant des masses moléculaires relativement élevées et d'excellentes propriétés ont une  
30 viscosité tellement élevée à l'état fondu que seule une matière filamenteuse est formée lorsqu'ils sont éjectés par la force centrifuge d'un disque tournant à grande vitesse. Pour former une poudre à particules pratiquement sphériques, la viscosité du composé à l'état fondu doit être de 1 Pa.s ou  
35 moins, de préférence de 0,5 Pa.s ou moins, et encore mieux de

0,2 Pa.s ou moins, dans l'étape d'atomisation. D'autre part, du point de vue de la stabilité thermique des oligomères ou monomères, il n'est pas souhaitable de former les goutte-  
lettes de ceux-ci à une température de 300°C ou plus. Etant  
5 donné que les gouttelettes de masse fondue engendrent des particules sphériques sous l'effet de la tension superficielle, il faut les maintenir pendant un moment à l'air, à l'état fondu. En conséquence, aux fins de la présente invention, il convient, à l'aide d'un gaz inerte chauffé, d'empê-  
10 cher une solidification rapide.

Lorsque les deux ou plus de deux oligomères ou monomères qui sont réactifs l'un avec l'autre sont préalablement mélangés l'un avec l'autre, ils réagissent l'un avec l'autre pour former un polymère au cours du préchauffage effectué  
15 pour la formation d'une masse fondue, ou au cours du transport de celle-ci vers le disque tournant à grande vitesse. Il en résulte que la viscosité s'accroît pour donner une matière filamenteuse lors de l'atomisation et il se forme en outre un gel dans la partie où celle-ci séjourne, ce qui rend impos-  
20 sible la formation de gouttelettes. Un phénomène semblable se produit lorsqu'on utilise des polymères ou monomères qui réagissent par eux-mêmes pour former des polymères, tels qu'un oligomère polyamide comportant un groupe amino à l'une de ses extrémités et un groupe carboxy à l'autre extrémité, car  
25 l'accroissement de viscosité ne peut pas être maîtrisé.

Dans la présente invention, on résout les problèmes décrits plus haut en faisant préalablement fondre séparément deux ou plus de deux oligomères ou monomères qui ne réa-  
gissent pas par eux-mêmes mais qui sont réactifs l'un avec  
30 l'autre, et en mélangeant constamment les masses fondues l'une avec l'autre. Dans la présente invention, le temps de mélangeage est de préférence inférieur à 1 seconde, encore mieux inférieur à 0,5 seconde. Par exemple, on fait passer à grande vitesse dans un mélangeur statique deux ou plus de  
35 deux oligomères ou monomères, ayant chacun une faible visco-



sité, juste avant de les envoyer sur un disque tournant à grande vitesse. Dans un procédé préféré, deux ou plus de deux oligomères ou monomères, ayant chacun une faible viscosité, sont envoyés séparément au disque tournant à grande vitesse et ainsi mélangés l'un avec l'autre.

Les oligomères ou monomères sont envoyés au disque séparément ou sous forme de mélange, s'étalent vers la périphérie du disque sous l'effet de la force centrifuge, pour former une pellicule, et sont éjectés hors de la périphérie du disque. La périphérie du disque peut être structurée pour régler la taille des gouttelettes. On peut appliquer une charge électrostatique à partir de la périphérie du disque, afin d'empêcher une réagglomération des gouttelettes et faciliter la récupération de la poudre. En outre, on peut appliquer sur le disque des rayons infrarouges (IR lointain) à l'aide d'un laser, afin de réduire la viscosité de la masse fondue. Une fois formées, les gouttelettes pratiquement sphériques sont solidifiées par refroidissement à l'aide d'un courant de gaz inerte froid ou avec de l'eau, pour donner une poudre constituée de particules pratiquement sphériques.

Pour obtenir la poudre de polymère recherchée, on soumet à une polymérisation en phase solide, par un procédé classique, la poudre obtenue à particules sphériques. A savoir, on effectue la polymérisation à une température à laquelle les particules de poudre ne sont pas liées les unes aux autres. Par exemple, une résine polyamide est polymérisée progressivement par chauffage jusqu'à une température de 5 à 20°C inférieure à son point de fusion, de préférence dans un gaz inerte ou sous vide, pour donner un polymère. La durée de la polymérisation varie en fonction du degré de polymérisation désiré. La polymérisation est normalement effectuée pendant une durée de quelques heures à plusieurs dizaines d'heures.

La présente invention est illustrée à l'aide des exemples descriptifs et non limitatifs ci-après.

Exemple 1 - (correspondant au premier mode de réalisation)

On soumet 5 kg d'acide aminododécanoïque, 267 g d'acide dodécanedioïque et 10 g d'acide phosphorique à une polymérisation en masse fondue, à 250°C, pendant 5 heures, pour obtenir un oligomère de Nylon 12 comportant un groupe carboxy à chacune de ses extrémités. La viscosité relative (ou rapport de viscosités) d'une solution de cet oligomère, à 0,5 % dans du m-crésol, est de 1,20. D'autre part, on soumet 5 kg d'acide aminododécanoïque et 135 g d'hexaméthylènediamine à une polymérisation à 250°C sous pression, pendant 1 heure, puis on ramène la pression à la pression atmosphérique afin de poursuivre la polymérisation pendant encore 5 heures, pour obtenir un oligomère de Nylon 12 comportant un groupe amino à chacune de ses extrémités. La viscosité relative d'une solution de cet oligomère, à 0,5 % dans du m-crésol, est de 1,19.

Les conduits pour les oligomères respectifs sont connectés à des pompes à engrenage respectives, et les conduits provenant des pompes à engrenage sont raccordés ensemble. On connecte au raccord un mélangeur statique ayant un diamètre interne de 6 mm et une longueur de 100 mm et on fixe à la sortie du mélangeur une buse d'atomisation sans air (LV Nozzle, fabriquée par Nordson K.K.). On place tous ces dispositifs dans un four en faisant sortir du four la pointe de la buse. On place en face de la buse une chambre de refroidissement conçue de manière que de l'eau s'écoule le long de ses parois.

On chauffe séparément les deux oligomères à 250°C pour les faire fondre et on les envoie aux pompes d'engrenage par les conduits respectifs. On maintient la température du four à 250°C. On règle les pompes à engrenage de manière que les deux oligomères s'écoulent à un débit de 100 ml/min.

On envoie de l'eau de manière qu'elle s'écoule dans la chambre de refroidissement. Conjointement avec le courant d'eau, on recueille une poudre formée par atomisation du mélange hors de la buse et solidification de ce mélange, pour

obtenir la poudre contenant des particules pratiquement sphériques d'un diamètre d'environ 150  $\mu$ m.

La poudre recueillie par filtration est placée dans un récipient de fluidisation en acier inoxydable, et on y introduit pendant 24 heures, par le fond, de l'azote chauffé à 160°C, pour effectuer la polymérisation en phase solide. Une solution de la poudre obtenue, à 0,5 % dans du m-crésol, présente une viscosité relative de 1,60.

A l'aide d'une méthode de revêtement par trempage en lit fluidisé, on revêt avec la poudre une plaque de fer ayant une épaisseur de 3 mm, pour obtenir une pellicule lisse de revêtement.

Exemple 2 - (correspondant au second mode de réalisation)

On soumet 5 kg d'acide aminododécanoïque, 267 g d'acide dodécane dioïque et 10 g d'acide phosphorique à une polymérisation en masse fondue, à 250°C, pendant 5 heures, pour obtenir un oligomère de Nylon 12 comportant un groupe carboxy à chacune de ses extrémités. La viscosité relative (ou rapport de viscosités) d'une solution de cet oligomère, à 0,5 % dans du m-crésol, est de 1,20. D'autre part, on soumet 5 kg d'acide aminododécanoïque et 135 g d'hexaméthylènediamine à une polymérisation à 250°C sous pression, pendant 1 heure, puis on ramène la pression à la pression atmosphérique afin de poursuivre la polymérisation pendant encore 5 heures, pour obtenir des oligomères de Nylon 12 comportant un groupe amino à chacune de leurs extrémités. La viscosité relative d'une solution de cet oligomère, à 0,5 % dans du m-crésol, est de 1,19.

On fait fondre ces deux oligomères dans des cuves de fusion respectives et on envoie les masses fondues, par les conduits respectifs et au moyen de pompes à engrenage respectives, à un disque tournant à grande vitesse. Les conduits des récipients de fusion sont maintenus à 250°C.

Le disque est un disque de laiton et comporte trente projections périphériques de type ergot. On place pratiquement concentriquement sur le disque quatre buses pour l'ali-

mentation continue en oligomères. Parmi les quatre buses, deux buses sont connectées au conduit réservé à l'oligomère comportant un groupe amino à chacune de ses extrémités, et les deux autres sont connectées au conduit réservé à l'oligomère comportant un groupe carboxy à chacune de ses extrémités. Le disque (à l'exception de l'arbre entraînant le disque et des quatre buses) est placé à une distance de 5 cm entre des plaques chauffantes ayant un diamètre de 50 cm, chauffées aux environs de 280°C.

5  
10 On fait tourner le disque à 30 000 tours/min et les oligomères sont envoyés sur le disque, à un débit de 50 ml/min, par les pompes à engrenage, à travers les quatre buses. On recueille la poudre provenant radialement de l'espace entre les plaques chauffantes, pour obtenir la poudre constituée de particules sphériques ayant un diamètre d'environ 100 µm.

15 On place la poudre ainsi obtenue dans une cuve de fluidisation en acier inoxydable et on y introduit, par le fond, pendant 24 heures, de l'azote chauffé à 160°C, afin d'effectuer la polymérisation en phase solide. Une solution de la poudre obtenue, à 0,5 % dans du m-crésol, présente une viscosité relative de 1,59.

20 A l'aide d'une méthode de revêtement par trempage en lit fluidisé, on revêt avec la poudre une plaque de fer ayant une épaisseur de 3 mm, pour obtenir une pellicule lisse de revêtement.

25

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'une poudre de polymère, comprenant les étapes de:  
mélange séparé de deux ou plus de deux oligomères et/ou monomères qui sont réactifs l'un avec l'autre, atomisation  
5 d'un mélange des oligomères et/ou monomères, tout en les mélangeant constamment l'un avec l'autre, le mélange étant solide à la température ambiante et présentant une viscosité à l'état fondu de 1 Pa.s ou moins, à 300°C,  
10 puis refroidissement du mélange atomisé, pour l'obtention d'une poudre constituée de celui-ci, et polymérisation en phase solide de ce mélange, pour obtenir la poudre de polymère.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce  
15 que le mélange présente une viscosité à l'état fondu de 0,5 Pa.s ou moins.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend, au lieu de l'étape d'atomisation, une étape de formation de gouttelettes du mélange à l'aide d'un  
20 disque tournant à grande vitesse, avec mélange simultané des oligomères et/ou monomères l'un avec l'autre.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oligomère et le monomère constituent un polyamide.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce  
25 que le mélange est une composition de résine polyamide appropriée au poudrage, lequel comprend un premier polyamide comportant un acide carboxylique constituant 70 % ou plus de ses groupes terminaux, et un second polyamide comportant une amine constituant 70 % ou plus de ses groupes terminaux.
- 30 6. Poudre de polymère telle qu'obtenue par le procédé selon la revendication 1.